

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-237909

(43)Date of publication of application : 26.08.1992

(51)Int.Cl.

H01B 13/00

H01B 5/14

(21)Application number : 03-020469

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD
TOHOKU KAKO KK

(22)Date of filing : 21.01.1991

(72)Inventor : YUKINOBU MASAYA
CHIKUI YASUO

(54) FILM FORMING METHOD FOR TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a transparent conductive film forming method which can improve optical characteristics and electrical characteristics especially of a transparent conductive film.

CONSTITUTION: An ultraviolet-ray-setting ink including indium-tin oxide fine particles is printed onto a resin film, subsequently de-solvent treatment is performed by drying, further a rolling process by a steel roller is applied, and is subjected to an ultraviolet-ray-setting so as to form a transparent conductive film on the resin film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-237909

(43) 公開日 平成4年(1992)8月26日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 13/00	5 0 3 B	7244-5G		
5/14	A	7244-5G		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-20469

(22) 出願日 平成3年(1991)1月21日

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(71) 出願人 000221959

東北化工株式会社

宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

(72) 発明者 行延 雅也

愛媛県新居浜市王子町1-7

(72) 発明者 筑井 泰夫

栃木県那須郡南那須町田野倉17

(74) 代理人 弁理士 篠原 泰司 (外1名)

(54) 【発明の名称】 透明導電膜の成膜方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、特に透明導電膜の光学的特性及び電気的特性を向上させることができるようにした透明導電膜の成膜方法を提供することである。

【構成】 本発明による透明導電膜の成膜方法は、インジウム錫酸化物微粒子を含む紫外線硬化型インクを樹脂フィルム上に印刷後、乾燥によって脱溶剤処理を施し、更にスチールロールによる圧延処理後、紫外線硬化処理を施すことにより上記樹脂フィルム上に透明導電膜を形成するというものである。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 インジウム錫酸化物微粒子を含む紫外線硬化型インクを樹脂フィルム上に印刷後、乾燥によって脱溶剤処理を施し、更にスチールロールによる圧延処理後、紫外線硬化処理を施すことにより上記樹脂フィルム上に透明導電膜を形成する透明導電膜の成膜方法。

【請求項2】 上記インジウム錫酸化物微粒子は、平均粒径が0.1ミクロンメートル以下であることを特徴とする請求項1に記載の透明導電膜の成膜方法。

【請求項3】 上記紫外線硬化型インクの固形成分中の上記インジウム錫酸化物微粒子の体積含有率が50～80パーセントであることを特徴とする請求項1に記載の透明導電膜の成膜方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、各種のディスプレイ装置等において透明電極や帯電防止フィルムなどに用いられる特にインジウム錫酸化物（以下、ITOという）透明導電膜を形成するための方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、情報表示機器において液晶ディスプレイやエレクトロ・ルミネッセンスディスプレイ等のフラット型ディスプレイ装置が広く用いられている。そしてこの種のディスプレイでは、表示素子の電極又は回路電極に透明導電膜が使用されるが、かかる透明導電膜には、抵抗値が小さく且つ透明性が良好であることから特にITO透明導電膜が好適である。

【0003】 ITO透明導電膜を形成する場合、ITO粒子をターゲットとしてスパッタリングを行うことにより基板上に透明導電膜を蒸着する方法があるが、この方法で使用する装置は高価であり、大きな蒸着面積の成膜加工には適していない。又、成膜後更にエッチングによってパターン成形加工を行う必要がある等の問題があった。そこでITO微粒子粉を用いたインクを塗布又は印刷することによりITO透明導電膜を形成する方法が開発されてきている。そしてこの方法はITO微粒子粉を樹脂と溶剤とに混ぜ合わせて均一に分散せしめることによりペーストを形成し、該ペーストを基板上に印刷してから乾燥するという成膜方法である（以下、単に塗布法という）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記塗布法により形成される導電膜の導電原理はITO微粒子相互の接近作用によって行われるものであるため、前記蒸着による方法に比べて導電膜の電気的抵抗値が大きくなってしまふので問題になっていた。又、導電膜の膜厚が厚くなる（1～3μm）上、導電膜表面の凹凸や導電膜内部のボイド（空隙）等の原因で光の散乱が発生して導電膜の全光線透過率やヘーズ値（曇の程度を表す数値）が悪化するという問題があった。このためかかる塗

2

布法により形成された導電膜は帯電防止用等の比較的グレードが低い用途以外では実用化されていない。

【0005】 本発明はかかる実情に鑑み、この種透明導電膜の光学的特性及び電気的特性を向上させることができるようにした透明導電膜の成膜方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明による透明導電膜の成膜方法は、ITO微粒子を含む紫外線硬化型インクを樹脂フィルム上に印刷後、乾燥によって脱溶剤処理を施し、更にスチールロールによる圧延処理後、紫外線硬化処理を施すことにより行われる。

【0007】 又、本発明方法において、上記微粒子は、平均粒径が0.1μm以下である。

【0008】 更に、本発明方法において、上記紫外線硬化型インクの固形成分中の上記ITO微粒子の体積含有率が50～80%である。

【0009】

【作用】 本発明によれば、先ず透明導電膜を形成すべきITOの超微粒子粉を用いてペースト状に形成したインクをロールによって圧延することにより、ITO微粒子を緻密化し、これにより形成された導電膜内のボイドの発生を抑制することができる。又、かかるロールによる圧延処理を行うことにより導電膜表面を平滑にし、この結果、透明導電膜の光学的特性及び電気的特性の双方を向上させることができる。紫外線硬化型インクを使用することにより、該インクを紫外線によって硬化せしめる前に行われる上記圧延処理においてはかかる紫外線硬化型インクが未だ硬化していない状態にあるため、圧延処理時のロールの線圧力を比較的強く設定しても有効にITO微粒子の緻密化を図ることができる。

【0010】 又、本発明によれば、ITO微粒子の平均粒径を0.1μm以下に設定することにより、ITOの微粒子径を可視光線の波長以下にし、これにより、光の散乱によって導電膜の光学的特性が損なわれるのを防止することができる。

【0011】 更に本発明によれば、基板上に塗布される紫外線硬化型インクの固形成分中のITO粒子の体積含有率を特に50～80%に設定したことにより、導電膜の電気的特性及び光学的特性を有効且つ大幅に向上させることができる。即ち上記圧延処理を行う際に緻密化されるITO粒子間の空隙を埋め尽くすだけの樹脂を必要とするが、この場合、ITO粒子の量が多過ぎると樹脂がかかる空隙を完全に埋めることができず、従ってボイドが発生して光線透過率及びヘーズ値が悪くなる上に、所謂、ポーラスな導電膜になってしまいその強度が低下する。一方、ITO粒子の量が少な過ぎるとかかるITO粒子よりも過剰に存在する樹脂によってITO粒子同士の相互接近が妨げられ、この場合には導電膜の光学的特性は良好であっても電気的特性を向上させることはでき

3

ない。従って、インクの固形成分中の樹脂とITO粒子との含有割合を最適にする必要があるが、本発明方法においては、ITO粒子の体積含有率が上記のように50～80%に設定されている。

【0012】

【実施例】以下、本発明による透明導電膜の成膜方法の一実施例を詳細に説明する。先ず基板である樹脂フィルム上に塗布すべき紫外線硬化型インクの構成成分であるITOの超微粒子粉は、その平均粒径0.03 μ mのものを用いる。そしてかかるITO超微粒子粉を、オリゴマー及びモノマーから成る紫外線硬化型樹脂と混ぜ合わせ、これら双方を合わせた重量に対して20%の溶剤を添加して分散処理を行うことにより、紫外線硬化型インクが形成される。尚、この紫外線硬化型インクにはこの他に、重合反応を促進させるための光開始剤及び分散剤等が含まれるが、上記オリゴマーとしての2官能基ウレタンアクリレート、上記モノマーとしての3官能基アクリレート（例えばトリメチロールプロパントリアクリレート）及び上記光開始剤としての380nm付近に吸収領域を有する分子結合開裂型開始剤（例えば1-ヒドロキシシクロヘキサン）の重量比は60:35:5程度に設定される。かかる紫外線硬化型インクの固形成分（樹脂成分、ITO粒子、添加剤等）中のITO粒子の体積含有率は50～80%程度であることが好ましいが、ここでは50%、60%及び75%の3種類のインクを形成した。

【0013】次に、上記3種類の紫外線硬化型インクのそれぞれをスクリーン印刷法により基板樹脂フィルムのPETフィルム（厚さ100 μ mで、密着性を良好にするためにプライマー処理が施されている）上に印刷し、この後、赤外線加熱により80 $^{\circ}$ Cの温度で30分間乾燥せしめられる。そしてこの乾燥によって、紫外線硬化型インク中に含まれている上記溶剤は揮発せしめられるが、この時点では紫外線硬化型インクの他の成分であるオリゴマー及びモノマーが液状であるためPETフィルム上に膜は未だ硬化してはいない。尚、上記3種類の紫外線硬化型インクのいずれの場合も12cm \times 15cm程度の広さの印刷領域を形成して行ったが、塗膜の厚さはおよそ3 μ mである。

【0014】更に、基板樹脂フィルム上に上記スクリーン印刷法によって塗布されたインクはスチールロールによって圧延処理されるが、この圧延処理においてはその表面がハードクロムメッキされた直径150mmの2本のスチールロールを使用し、そも処理スピードが略10cm/秒となるように該スチールロールの回転速度を設定した。又、このスチールロールによる圧延処理を行う場合、スチールロールの線圧力は100kgf/cm以上であれば、必要且つ十分である。ここで、かかる線圧力が高過ぎると基板樹脂フィルムに機械的歪みを生じてしまうが、本発明ではかかる歪みが生じないように設定

4

されている。これは使用される基板樹脂フィルムの種類、材質及び厚さ等に本実施例では上記設定値が好ましい。そして線圧力の上限は1000kgf/cm以下が好ましい。

【0015】上記スチールロールによる圧延処理後、本実施例のインクに対してはアルゴン等の不活性ガス雰囲気中で紫外線硬化処理が行われる。即ち、基板樹脂フィルム上に塗布されている紫外線硬化型インクに対して、高圧水銀ランプを用い室温下で10～120秒間、70mW/cm 2 の照度の紫外線が照射される。ここで上記のように不活性ガスを用いるのは、例えば空気中で紫外線処理を行った場合には空気中の酸素が光開始剤から生じたラジカルを消費してしまう所謂、酸素禁止作用により該光開始剤の重合反応が阻害されてしまうのを防ぐためである。尚、酸素禁止作用は光開始剤や光開始助剤（添加剤）等の選択の仕方によりかなり改善されるが、数 μ m程度の薄膜ではこの禁止作用を受けやすいので不活性ガス中での硬化が好ましい。

【0016】本発明による透明導電膜の成膜方法は上記のように構成されているから、先ず上記スチールロールによる圧延処理を行うことにより、形成されたITO透明導電膜の光学的特性を著しく向上させることができる。即ち、この圧延処理を施す前の状態の塗膜の全光線透過率は高々70%程度に過ぎなかったが圧延処理後は80%以上にまで達し、又、導電膜のヘーズ値は20%程度であったものが5%程度に向上した。この圧延処理におけるスチールロールの線圧力は大きい程かかる効果も大きくなるが、圧延処理時の処理温度は光学的特性には殆ど影響を与えない。一方、圧延処理を施される紫外線硬化型インクは通常、0～20%の溶剤を含んでいるが、基板樹脂フィルム上に印刷・乾燥後に脱溶剤処理が行われた後でも液状のオリゴマー及びモノマーが存在しているために硬化していない。従ってこのような状態で圧延処理が行われるので、スチールロールの線圧力を比較的強く設定しても塗膜は容易且つ有効に圧延せしめられITO粒子を容易に緻密化することができる。そしてこれにより導電膜表面が平滑化され、この点でも光学的特性を向上させることができるが、一般の熱可塑性樹脂を用いてインクを形成した場合には塗膜の圧延処理時に300～500kgf/cm以上の高い線圧力が必要になるのに比べて線圧力を強く設定することができるという利点がある。このように線圧力を強くすることにより基板樹脂フィルムの歪みの発生をなくすることができる。

【0017】又、かかるスチールロールによる圧延処理によりITO透明導電膜の電気的特性も向上させることができる。即ち、この圧延処理を施す前の状態の塗膜の表面抵抗は40～80k Ω /□にまで達していたが圧延処理後は500～2500 Ω に低下している（図1）。更に電気的特性としての表面抵抗は上記圧延処理

後に行われる紫外線硬化処理によって一旦、100～200オーム/□にまで低下するが、その後徐々に増加して300～500オーム/□で安定する(図4)。

【0018】次に本発明により形成されたITO透明導電膜の光学的特性及び電気的特性についての測定結果を図1乃至図4を参照して説明する。尚、これらの測定を行うに際してITO粒子の平均粒径は米国カウンタークローム社製のQuantasorb QS-10により、又、透明導電膜の全光線透過率及びヘーズ値は基板であるPETフィルムと一緒にスガ試験機株式会社製の直読ヘーズコンピュータHGM-ZDPにより、更に表面抵抗は上記PETフィルムを50mm×50mmの寸法に切り出した後三菱油化製のローレスタMCP-T400によりそれぞれ測定した。

【0019】図1及び図2はITO粒子の体積含有率が60%にした紫外線硬化型インクを用いてスチールロールによる圧延処理条件(温度、線圧力)を変化させて形成された紫外線硬化処理前のITO透明導電膜の表面抵抗値及び光学的特性(全光線透過率、ヘーズ値)についての測定結果を示している。尚、光学的特性は圧延処理温度の影響を殆ど受けないため図2では室温、50°C及び80°Cの3種類の温度データを一括にまとめて表した。この測定結果によれば圧延処理温度が室温及び5*

*0°Cの場合にはロール線圧力を高くすることにより表面抵抗値を500オーム/□以下になり(図1)、又、線圧力が100kgf/cm以上であれば良好な光学的特性が得られている。図3は圧延処理時の線圧力300kgf/cm、処理温度50°CにおいてITO粒子の体積含有率50%、60%及び75%の3種類の紫外線硬化型インクを用いて形成した紫外線硬化処理前のITO透明導電膜の光学的特性及び電気的特性の測定結果を示している。図から明らかなようにいずれの紫外線硬化型インクの場合にも良好な膜特性になっているが、この測定結果よりITO粒子の体積含有率は50～80%程度の範囲が光学的特性及び電気的特性を向上させる上で特に好ましい。

【0020】ここで、次の表1は紫外線硬化処理における雰囲気の種類と硬化作用との関係を示しており、この表1から明らかなように本実施例のインクに対してはアルゴン等の不活性ガスを用いることにより有効に紫外線硬化処理を行うことができる。尚、表1において硬化とは、塗膜をメチルエチルケトンを含ませた布で20回擦ったとき膜の剥離が生じない場合を意味する。又、インクを構成する樹脂の種類によっては空気雰囲気中においても有効に硬化せしめることができる。

【表1】

		紫外線：高圧水銀ランプ、70mW/cm ²		
		硬化時間		
		10秒	30秒	2分
硬化雰囲気	アルゴン	硬化	硬化	硬化
	空気	未硬化	未硬化	未硬化
フィルムのぞり		なし	少しあり	あり

【0021】更に図4は紫外線硬化せしめられたITO透明導電膜の経時変化の例を示しており、この例では30秒間の紫外線硬化処理により表面抵抗値は100オーム/□程度にまで低下するが、その後は徐々に増加して数日後に略安定し、このように安定する表面抵抗値は紫外線硬化処理の前の状態の略1/2程度である。そしていずれの種類の導電膜の場合にもかかる紫外線硬化処理により表面抵抗値は40～70%程度にまで低下させることができる。尚、光学的特性については紫外線硬化処理によっても殆ど変化はない。

【0022】

【発明の効果】上述したように、本発明方法によればこの導電膜の光学的特性及び電気的特性の双方を有効に向上させることができ、特に表面抵抗500オーム/□

以下、全光線透過率80%以上及びヘーズ値10%以下である耐溶剤性に優れたITO透明導電膜を形成することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法により形成した紫外線硬化処理前のITO透明導電膜の電気的特性と圧延処理条件との関係を示すグラフである。

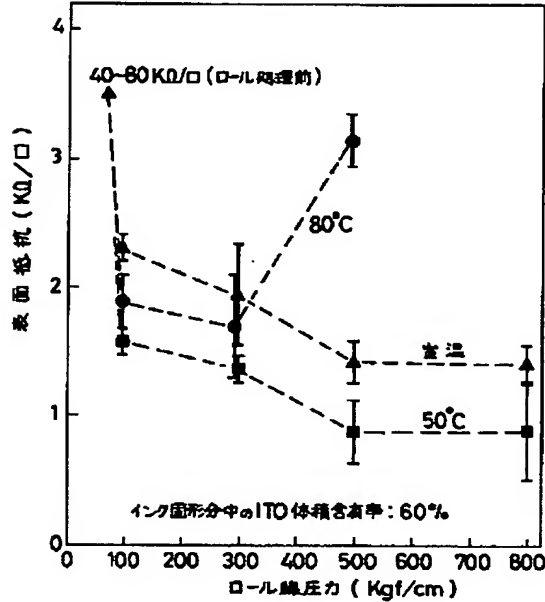
【図2】本発明方法により形成した紫外線硬化処理前のITO透明導電膜の光学的特性と圧延処理条件との関係を示すグラフである。

【図3】本発明方法により3種類の紫外線硬化型インクを用いて形成した紫外線硬化処理前のITO透明導電膜の光学的特性及び電気的特性の測定結果を示すグラフである。

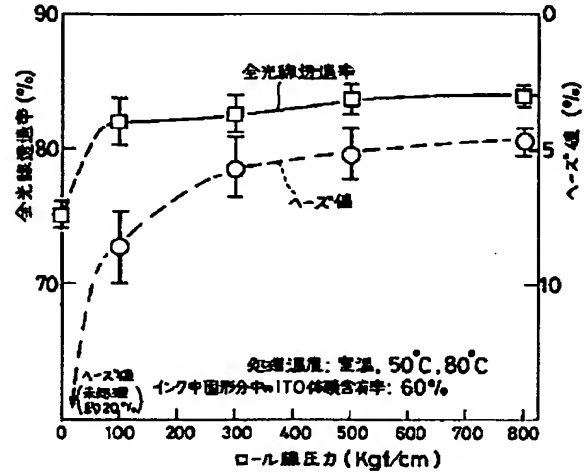
【図4】本発明方法により形成したITO透明導電膜の

表面抵抗の経時変化の例を示したグラフである。

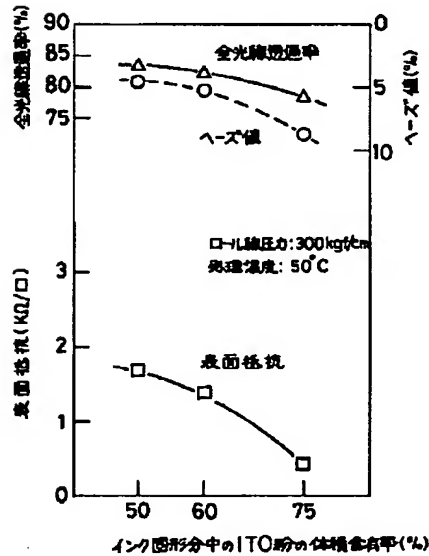
【図1】



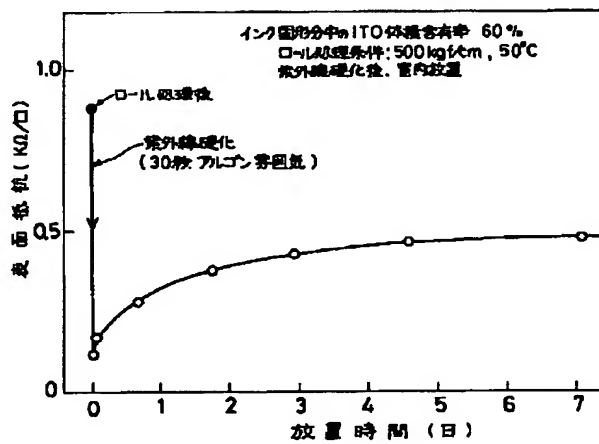
【図2】



【図3】



【図4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.